UEBER DIE

ABKÜHLUNG DER KOHLENSÄURE

BEI

IHRER AUSDEHNUNG.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT

DER

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

EDUARD NATANSON

AUS WARSCHAU.

HIERZU EINE TAFEL.

LEIPZIG,

DRUCK VON METZGER & WITTIG.

1887.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547619_0088

Ueberall, wo von der kinetischen Theorie der Gase die Rede ist, wird der Beweis, dass zwischen den Gasmolecülen nur schwache Kräfte wirken, aus den Versuchen von W. Thomson und Joule über die Ausdehnung der Gase geführt. Wenn also in qualitativer Hinsicht diese Untersuchungen Würdigung gefunden haben, blieben hingegen ihre quantitativen Resultate, die doch ein Maass für die von inneren Kräften geleistete Arbeit abgeben, ohne wichtigen Einfluss auf die kinetische Theorie.[1]) Nun ist die Frage über die Wirkungsweise der Gasmolecüle aufeinander als grundlegende in dieser Theorie zu bezeichnen, und keiner der Versuche, gewisse Ansichten darüber auszubilden, hat zu einem allgemein anerkannten Resultate geführt.

Ich denke, dass neue Messungen der inneren Arbeit in verschiedenen Gasen die Kenntniss der Molecularkräfte bedeutend fördern könnten; gleichzeitig würden sie möglicherweise dazu beitragen, eine rationelle Zustandsgleichung aufzustellen. — Ich selbst habe mit der Kohlensäure, und zwar zwischen einer und 25 Atmosphären Druck derartige Messungen ausgeführt, über welche ich unten berichten will; zuvor sei es mir erlaubt, Hrn. Prof. A. Kundt, dem ich die Möglichkeit, die Versuche anzustellen, verdanke, für seine schätzbaren Rathschläge meine aufrichtige Dankbarkeit an dieser Stelle zu äussern.

§ 1. Die Methode, die Sir W. Thomson ersonnen und in Gemeinschaft mit Joule experimentell ausgeführt hat[2]), gibt zwar nicht direct den Werth der inneren Arbeit, erlaubt

1) Aus dem Standpunkte der kinetischen Theorie wurde der Thomson'sche Erkältungseffect, so viel ich weiss, von van der Waals (Continuität, deutsche Ausgabe. p. 114 u. f.) und kürzlich, nachdem schon diese Abhandlung geschrieben war, von Sutherland (Phil. Mag. **22.** p. 81. 1886) behandelt. Die Versuche selbst blieben unwiederholt.

2) W. Thomson u. J. P. Joule, Phil. Trans. **143.** p. 357. 1853; **144.** p. 321. 1854 u. **152.** p. 579. 1862.

aber, bei kleinen Werthen der äusseren Arbeit die Summe beider zu messen; alsdann kann die erste mit genügender Genauigkeit ermittelt werden. Die äussere Arbeit, die in dem Thomson'schen Ausdehnungsprocess die innere begleitet, beträgt beispielsweise beim Kohlensäuregas für 0° C. und 760 mm Druck etwa 9 Proc. dieser letzteren; sollte sich dagegen das Gas unter Ueberwindung des atmosphärischen Druckes ausdehnen, so würde die äussere Arbeit etwa 10000 Proc. der inneren ausmachen. Aus diesen Zahlen ersieht man sofort die Wichtigkeit dieses sinnreichen Verfahrens. Doch scheinen die von Thomson und Joule erhaltenen Zahlenresultate nicht einwurfsfrei zu sein.

Die Gase, die zu den Versuchen dienten, waren nicht rein. In den Versuchen von 1854 wurde z. B. die Kohlensäure direct aus einem Fass entnommen, in welchem Bier fermentirte. Der Procentgehalt an Kohlensäure in der Mischung war während des Versuches veränderlich infolge des Zuflusses äusserer Luft in das Fass. Er betrug in vier Versuchen: in dem ersten 94,89 bis 65,72 Proc.; in dem zweiten 95,51 bis 70,68 Proc.; in dem dritten 95,51 bis 85,92 Proc. — Nur in dem vierten, welcher kurze Zeit gedauert hat, war er beständig. Im Jahre 1862 wurden die Versuche wiederholt. Der Procentgehalt während eines Versuches war constant, jedoch war er sehr verschieden in verschiedenen Experimenten und grösstentheils ziemlich gering: 31, 10, 96, 37, 11, 2, 98, 43, 22, 99, 32, 12, 98, 98. Das übrige bildete Luft und in drei Fällen Luft und Wasserstoff. Deshalb können nur wenige dieser Versuche zur Berechnung der Abkühlung der reinen Kohlensäure herangezogen werden, und in diesen waren noch merkliche Mengen fremder Gase vorhanden, deren Einfluss unbekannt ist. Die übrigen Versuche waren, wie es scheint, zur Untersuchung von Gasgemischen speciell angestellt.

Nun sind die Erscheinungen, die in Gasmischungen zu Stande kommen, weit complicirterer Natur, als die in homogenen Körpern, und können bis jetzt aus den letzteren nicht hergeleitet werden. Als feststehend kann sogar betrachtet werden, dass die resultirenden Erscheinungen in Mischun-

gen keineswegs der Summe derselben Erscheinungen in den Bestandtheilen gleichkommen. Es soll hier nur an die Untersuchungen von Andrews[1]) über die kritische Temperatur von Kohlensäure und Luftmischungen erinnert werden: diese Temperatur wurde bei sehr kleinen Beimengungen von Luft bedeutend erniedrigt gefunden. Daraus folgt, dass die moleculare Anziehung in der Mischung stark mit der Vergrösserung des Procentgehaltes eines fremden Gases sinkt; diese Kräfte sind es aber, welche in den Joule-Thomson'schen Versuchen Arbeit leisten. Die Reinheit des zu untersuchenden Gases ist demnach für unseren Zweck eine Hauptbedingung.

Die letzterwähnten Umstände treten deutlich aus den Resultaten der englischen Forscher hervor und wurden auch von ihnen selbst hervorgehoben. Die Abkühlung des Stickstoffes unter ihren Versuchsbedingungen ist kleiner als die des Sauerstoffes, allein die der Luft ist kleiner als die des Stickstoffes.

Nimmt man an, dass jeder der Bestandtheile sich so abkühlt, als wenn der andere nicht vorhanden wäre, und dass dann eine Ausgleichung der Temperaturen der Bestandtheile erfolgt, und berechnet man unter diesen Annahmen aus den Versuchen über Gasgemische die Abkühlung der Kohlensäure allein, so müsste man unabhängig von der Zusammensetzung der Mischung stets dieselben Resultate erhalten. Indessen sind die Resultate um über 100 Proc. verschieden, so betragen die ausgerechneten Abkühlungen in Graden Celsius: 3,156; 2,99; 4,367; 3,052; 2,648; 4,215; 1,94 u. s. f. Um diese Zahlen in besseren Einklang zu bringen, versuchten Thomson und Joule anstatt des wirklichen Verhältnisses der specifischen Wärmen der Luft und der Kohlensäure (1/1,39) verschiedene andere Grössen einzuführen; alsdann aber wäre man genöthigt, der Kohlensäure eine 0,7 mal grössere specifische Wärme, als die der Luft zuzuschreiben, während sie in der That 1,39 mal grösser ist.

Diese Umstände haben mich bewogen, die Thomson'schen Versuche zu wiederholen und sie so weit auszudehnen,

1) Andrews, Proc. Roy. Soc. **23.** p. 514—522. 1876.

wie es die Mittel erlaubten, über welche ich verfügte. Die angewandte Methode war die schon erwähnte sinnreiche Methode von Thomson; nur habe ich mich bemüht, durch passende Einrichtungen gewisse Fehlerquellen zu beseitigen.

§ 2. Die Versuche wurden mit Kohlensäure ausgeführt. Dieses Gas wurde gewählt, da erstens darin moleculare Kräfte ziemlich deutlich wirken, und deshalb die innere Arbeit der Messung leichter zugänglich ist, andererseits aber, da die Kohlensäure in vielen Hinsichten eingehender als andere Gase erforscht ist, und demnach Daten zur Berechnung der Versuche vorliegen. Schliesslich kann man sich Kohlensäure leicht in grossen Mengen und ausreichender Reinheit verschaffen. Es wurde die jetzt im Handel befindliche, in eisernen Flaschen condensirte Kohlensäure benutzt.

Der benutzte Apparat ist auf Fig. 1 abgebildet. — *A* ist die Kohlensäure haltende eiserne Flasche, 250 Atmosphären aushaltend, 1 m hoch und 10 cm im inneren Durchmesser. Sie enthält etwa 8 kg flüssiger Kohlensäure, was ungefähr 4000 l gasförmige Kohlensäure repräsentirt, eine Quantität, die für vier bis zehn meiner Versuche ausreichte. Der Druck des Kohlensäuregases bei Zimmertemperatur beträgt ungefähr 55 Atmosphären; eine solche Flasche ist also ein ausgezeichneter Generator sowohl in Betreff des Druckes, als auch der Menge des Gases, die sie enthält. Ohne Pumpwerke kann damit bei grossen Drucken gearbeitet werden, was der Einfachheit, sowie der Stetigkeit des Druckes halber von Wichtigkeit ist.

Die Hähne (*B*), die an solchen Flaschen angebracht sind, haben die Eigenschaft, auf kleine Aenderungen der Temperatur empfindlich zu sein; kleine Temperaturerhöhungen genügen, um den engen Kanal, durch welchen das Gas durchströmt, um eine gegen seinen eigenen Durchmesser merkliche Grösse zu verkleinern, so dass der Strom schwächer wird und sogar ganz aufhört. Zur Vermeidung dieser Erscheinung wurde der Blechcylinder *C* angebracht, in welchem sich Wasser befand.

Mit der Zeit sinkt die Stärke des Gasstromes noch aus einem zweiten Grunde. — Die flüssige Kohlensäure kühlt sich

beträchtlich bei ihrer Verflüchtigung ab, der Sättigungsdruck wird kleiner, und der Strom des Gases bei gleichem Gegendrucke schwächer. Die Umgebung der Flasche mit einem grossen mit Wasser gefüllten Gefässe half nur theilweise ab, d. h. der stationäre Zustand, bei welchem die vom Wasserbad zufliessende Wärmemenge der verbrauchten gleich wäre, war bei dem Versuche nicht abzuwarten. Nach vielen unfruchtbaren Versuchen wurde das Kugelgefäss *D* eingeschaltet, welches mit dem Hahne *E* und einem Manometer *F* versehen ist.

Der Schraubhahn *E* war dank der Feinheit der Nadel, die den Verschluss bildet, und der Kleinheit seines Schraubenganges so ausserordentlich empfindlich, dass bei Schwankungen des Druckes in *D*, die bis zehn Atmosphären gingen, der Druck in den weiteren Theilen des Apparates bei einiger Uebung mittelst Handregulirung beinahe völlig beständig erhalten werden konnte. — Die Construction des Kugelgefässes, welchem man ein ziemlich grosses Volumen geben wollte, um starke Druckänderungen in ihr während der Manipulation mit dem Hahne *B* zu vermeiden, musste wegen der Grösse der auf sie wirkenden Kräfte stark sein. In der That bei einem Drucke von 55 Atmosphären betrug die Kraft, welche die beiden Halbkugeln voneinander loszureissen suchte, 34650 kg. Es musste also jeder der zehn Bolzen, welche die Halbkugeln verbanden, einen Zug von etwa 3,5 Tausend Kilogramm aushalten können. Die Schrauben waren aus Stahl mit tiefem Gewinde verfertigt und hatten 10 mm im Durchmesser. Aus *D* ging das Gas in den Trockenapparat *G*, welcher aus zwei je 1 m langen Röhren bestand, welche mit Chlorcalcium gefüllt waren. Von hier aus führte das Rohr *H* in das Bad *I*. Das kupferne Rohr *H* war dazu bestimmt, das Gas mittelst einer Lampe ungefähr auf die Temperatur des Bades zu bringen. Das Thermometer *K* sollte die Temperatur des Gases beim Eintritt in das Bad angeben. Es stellte sich jedoch heraus, dass das Gas, nachdem es auf seinem Wege bedeutende Massen von grosser Wärmecapacität getroffen hatte, in *K* nahezu auf die Zimmertemperatur gekommen war.

Das Kühlrohr im Bade *I* besteht aus einer Reihe von kupfernen Röhren, welche 30 mm im Durchmesser und eine gemeinsame Länge von circa 7 m hatten. Um die Berührungsfläche des Metalles zu vergrössern, waren die Röhren mit Drehspähnen dicht gefüllt, ein Mittel, welches schon von E. Wiedemann angewendet wurde und sich als vortrefflich erwies. Das Kühlrohr befand sich in einem grossen, 120 cm hohen Gefässe, welches etwa 500 l Wasser fasste. Infolge dieser grossen Wassermenge wechselte die Temperatur des Bades während des Versuches nur sehr wenig. Am Ende des letzten Kühlrohres ist der Theil *L* aufgesetzt, welcher auf der Fig. 2 besonders gezeichnet ist. *a* ist ein poröser Pfropfen aus Baumwolle oder aus Schichten von Baumwolle und Filz bestehend, hinter welchem die Ausdehnung des Gases vor sich geht; er kann mittelst der Schraube *b* zwischen zwei durchbohrten Platten beliebig fest zusammengedrückt werden. Von der Wand des Rohres ist er mittelst eines dicken Kautschukstückes *k* isolirt. Mit dem Stück *L* ist mittelst conischer Verbindung das Stück *M* verbunden, in welches seinerseits das Glasrohr *N* eingesetzt ist, das mit dem Verschraubungshahne *O* versehen war. Endlich dienen die seitlichen Abzweigungen zur Messung des Druckes vor dem Pfropfen und der Druckdifferenz vor und hinter dem Pfropfen.

Zu diesem Ende ist die Oeffnung *g* mittelst eines Bleirohres mit dem Manometer *P* verbunden, die Oeffnung *e* mit dem Luftmanometer; im Punkte *a* verzweigt sich noch das Bleirohr und mündet in einen Schenkel eines U-förmigen Rohres *Q*, welches mit dem zweiten Ende mittelst eines dritten Bleirohrs in Communication mit der Oeffnung *f* steht. Auf diese Weise messen die Manometer *P* und *Q* den Druck des Gases vor dem Pfropfen und das Manometer *R* die Differenz des Druckes vor und hinter dem Pfropfen, eine Grösse, die fast in allen Versuchen gleich war und nahezu 80 cm Quecksilberdruck betrug. Das Manometer *Q* wurde mit einem Kathetometer abgelesen, das Differentialmanometer mittelst zweier festen Fernrohre auf einer Scala, die auf dem Stativ befestigt war. Der Hahn *b* erlaubte, das Differentialmano-

meter auszuschalten. Die Construction des Manometers Q unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Luftmanometer dadurch, dass ausser der Erweiterung cd vor dem Messrohr de noch eine zweite Erweiterung ef hinter ihm angebracht ist, die dann in ein ganz enges Capillarrohr fg übergeht. Der Einfluss der kleinen Kugel ef ist klar; sie vergrössert die Empfindlichkeit des Instrumentes im Verhältniss $(v+w)/v$, wenn v das veränderliche Volumen der Luft im Rohr de bezeichnet und w dasjenige, welches in der Kugel ef enthalten ist. Die Verrückungen der Quecksilbersäule werden also nicht nur grösser durch das Vorhandensein der Kugel ef, sondern auch gleicher für gleiche Druckzuwachse. Ein solches Manometer kann aber augenscheinlich nur in den Grenzen des Volumens $v + w$ bis w gebraucht werden, d. h. in den Grenzen des Druckes $a/(v+w)$ bis a/w, wo a eine Constante bezeichnet, die von der ursprünglichen Luftmenge im Manometer abhängt. Um diese Constante ändern zu können, war das Capillarrohr fg angebracht. Das Ende g wurde vorsichtig abgebrochen (infolge der Capillarität des Rohres änderte sich dadurch das Volumen w nur um einen zu vernachlässigenden Betrag), das Ende g wurde durch das Rohr h mit dem Trockenapparat i verbunden, welcher von der anderen Seite mit der Atmosphäre communicirte, endlich der Hahn k mit einer Handluftpumpe in Verbindung gebracht.

Durch Zusammendrücken oder Ausdehnen der Luft in kl konnte man den Schenkel de mit Quecksilber füllen oder ihn davon freimachen (das Volumen des Schenkels kl ist grösser als dasjenige des Schenkels cd) und durch Wiederholung dieser Manipulation trockene Luft in das Manometer einführen; nun wurde der Meniscus im linken Schenkel auf die erforderliche Höhe gebracht und das Ende g zugeschmolzen.

Bevor das Manometerrohr gebogen worden war, wurde ein Glashahn in k angeschmolzen und mittelst Quecksilberwägungen die einzelnen Theile des Rohres sorgfältig calibrirt. Zu einer vollen Druckbestimmung gehören nun folgende Elemente:

1. Bei geöffnetem Hahne k: a) der Barometerstand b, b) die Höhendifferenz der beiden Quecksilberkuppen $\pm h_0$

(das Zeichen +, wenn das Quecksilber im linken Schenkel höher steht als im rechten), c) die Entfernung des Meniscus im linken Schenkel von einem Fixpunkt, woraus sich das anfängliche Luftvolumen (v_0) ergibt, d) die Temperatur der Umgebung, welche an dem Thermometer τ abgelesen (τ_0) wird.

2. Während des Versuches dieselben Grössen, b ausgenommen, d. h. v, h, τ.

Daraus ergibt sich p:

$$p = \frac{a + \tau_1}{a + \tau_0} \frac{v_0}{v_1} (b \mp h_0) \pm h_1, \text{ wo } a \text{ 273 bedeutet.}$$

Die Dimensionen des Apparates waren so gewählt, dass er Messungen zwischen 1 und 30 Atmosphären gestattete. Mittelst dieses Manometers wurde das Federmanometer calibrirt, und in einigen Versuchen beschränkte man sich auf die Beobachtung nur dieses letzteren. Ausserdem diente dieses Federmanometer zur schnellen Orientirung während des Versuches.

Auf das Rohr L war ein Kork (S) aufgekittet und auf dem Kork ein aus Theilen bestehender Boden (r) angebracht, welcher zusammen mit dem Cylinder X ein Gefäss bildete, in welches Baumwolle hineingelegt oder Wasser hineingegossen werden konnte. Im Innern des Rohres N befand sich ein Thermometer (T_g) von einem Schutzrohr umgeben, das unten aus Kupfer, oben aus Glas angefertigt war. Das Schutzrohr war unten mit ein wenig Quecksilber zur besseren Leitung gefüllt. Zur Isolirung von den Wänden des Rohres war das Thermometer mit einem Korkcylinder umgeben, welcher weder das Thermometer, noch die Wände berührte und sich nicht direct auf die Platte c (Fig. 2), sondern auf eine Schicht Baumwolle stützte, die lose auf die Platte c aufgelegt war. Ein zweites Thermometer (T_a) befand sich in dem Gefässchen Y, welches ein Ganzes mit der Fassung M bildete und ebenfalls mit Quecksilber gefüllt war, ein drittes endlich (T_b) tauchte in das Bad I.

Das Gas ging noch, nachdem es den Hahn O verlassen hatte, durch die Gasuhr Z, mittelst welcher das Volumen des während einer Minute hindurchgegangenen Gases bestimmt

werden konnte. Von hier aus wurde das Gas ins Freie geleitet.

Das Thermometer K war in ganze Grade getheilt, das Thermometer τ in $^1/_{20}$ Grade, und die drei Thermometer T_g, T_a, T_b, welche von Müller in Bonn angefertigt waren, in $^1/_{50}$ Grade. Man konnte also bequem 0,002° C. an ihnen ablesen. Die Theilung ging in allen von -1 bis $+1$ und von $+13$ bis $+26$. Diese Thermometer wurden sorgfältigst Grad für Grad in einem grossen Quecksilberbad verglichen und die Correction eines von ihnen gegen das Normalthermometer des Laboratoriums bestimmt. Die sich ergebenden Correctionen waren unbedeutend und für die ganze Scala fast dieselben. Indessen veränderten sie sich in gewissen Grenzen mit der Zeit, sodass der Vergleich der Thermometer öfters vorgenommen werden musste. Da die Capillaren eng waren, musste man sich überzeugen, ob der Stand des Quecksilberfadens nicht davon abhängig ist, wie er die Gleichgewichtslage — im Steigen oder im Sinken — erreicht. Mehrfache Proben haben jedoch in beiden Fällen identische Resultate ergeben.

§ 3. Ein Versuch umfasst folgende Manipulationen.

Das Manometer wird auf die oben besprochene Art mit der erforderlichen Menge trockener Luft gefüllt, die Temperatur des grossen Bades durch Zugiessen von Wasser von geeigneter Temperatur auf ca. 20° C. gebracht, der Barometerstand (b), die Differenz der Quecksilberniveaus im Luftmanometer (h_0), die Entfernung des Meniscus vom Fixpunkt im linken Schenkel (v_0), bestimmt und die Temperatur, welche die vier Thermometer τ, T_g, T_b, T_a zeigen, abgelesen. Nun werden die Hähne geöffnet.

Bei einer bestimmten Lage des Hahnes O wächst der Druck zwischen dem Hahn E und dem Pfropfen so lange, bis er dem atmosphärischen Drucke gleich wird, vermehrt um den Betrag der Widerstände des Pfropfens, des Hahnes, der Gasuhr und der übrigen Widerstände, die aber gegen die drei ersten zu vernachlässigen sind. Von diesen kann der eine, nämlich der des Hahnes O, beliebig gross gemacht werden (die anderen sind bei einer gegebenen Strömungs-

geschwindigkeit constant), sodass es für jede Lage des Hahnes E eine „correspondirende“ Lage des Hahnes O gibt, mit welcher man vor dem Pfropfen den gewünschten Druck (p_0) erzielt. Dann ist aber auch der Druck hinter dem Propfen (p_1) ein ganz bestimmter, und zwar kleiner, als p_0 um den Betrag des Widerstandes des Pfropfens. Dieser nun wächst mit dem Wachsen der Strömungsgeschwindigkeit. Infolgedessen ist es immer möglich, ausser einem im voraus bestimmten Drucke p_0 eine gegebene Druckdifferenz $p_0 - p_1$ zu erzielen, und zwar dadurch, dass man die Einstellungen der beiden Hähne E und O gleichzeitig so ändert, dass sie nicht aufhören für den Druck p_0 „correspondirend“ zu sein, und dabei die Strömungsgeschwindigkeit verkleinert oder vergrössert. So findet man für jeden Druck p_0 eine entsprechende Strömungsgeschwindigkeit, um die gewünschte Druckdifferenz $p_0 - p_1$ hervorzubringen.

Damit sind aber alle Bestimmungsstücke, die man in der Hand hat, verbraucht. Um bei ungleichen anfänglichen Drucken gleiche Druckdifferenzen und gleichzeitig gleiche Mengen des in der Zeiteinheit durchfliessenden Gases zu haben, muss man die Beschaffenheit des Pfropfens ändern. In der Praxis ist eine solche Regulirung der Hähne E und O, dass sich beliebige, im voraus bestimmte Drucke und Druckdifferenzen herstellen, ungewöhnlich leicht. Im Verlaufe einer Minute erreichten p_0 und p_1 einen stationären Werth, welchen sie bis zum Ende des Versuches beibehielten. Die einzige Bedingung dazu ist nur, dass die Strömungsgeschwindigkeit beständig bleibt. Da eine völlig exacte Erfüllung dieser Bedingung unmöglich ist, so erleiden p_0 und p_1 gewisse Schwankungen, und zwar die Differenz $p_0 - p_1$, auf die es hier ankommt, Schwankungen von maximum 5 mm, gewöhnlich aber weit weniger.

Solche Schwankungen haben keinen Einfluss auf das Resultat, weil sie sehr klein sind und sofort durch entgegengesetzte Aenderungen gedeckt werden. Vor uncompensirten Variationen des Druckes muss man sich hüten, weil mit ihnen beträchtliche äussere Arbeiten verbunden sind.

Wenn der gewünschte Druck und die gewünschte Druck-

differenz sich hergestellt hatten, notirte man von Minute zu Minute folgende Elemente:

Ein Beobachter die Temperaturen, welche von T_a, T_g und T_b angezeigt wurden bei sorgfältigem Mischen des grossen Bades I und des kleinen X in den Fällen, wo dieses letztere mit Wasser gefüllt war.

Ein zweiter die Quecksilberhöhe im Luftmanometer in Bezug auf einen Fixpunkt (v_1), die Höhendifferenz der Quecksilbersäulen im Differentialmanometer ($H = 760 \,.\, \Delta p$), die Temperatur des Thermometers τ und die Angaben der Gasuhr (n).

Ein dritter war ausschliesslich mit der Regulirung des Hahnes E beschäftigt.

Wenn das Thermometer T_g 7—10 Minuten dieselbe Temperatur unverändert angab, brach man dem Versuch ab.

Die Dauer eines Versuches betrug 20—30 Minuten.

Ein vollständiger Versuch schliesst demnach die Ermittelung folgender Grössen in sich ein:

$$b,\ h_0,\ \tau_0,\ v_0,\ T_{g_0},\ T_{b_0},\ T_{a_0};$$
$$h,\ \tau,\ v,\ T_g,\ T_b,\ T_a,\ n \text{ und } H,$$

gemessen jede Minute während der Dauer des Versuches.

§ 4. Es wurden 53 definitive Versuche ausgeführt, welche in drei Reihen zerfallen.

In die erste Reihe gehören 30 Versuche, bei welchen der Druck p_0 von 2 bis 18 Atmosphären betragen hat. In dem Gefäss X befand sich Baumwolle. Der Pfropfen wurde zweimal gewechselt; bei dem einen hat man zwischen 2 und 9 Atmosphären, bei dem anderen zwischen 5,5 und 18 gearbeitet, wobei die Quantität Gas, welche per Minute durchströmt, von 13 bis 37, resp. von 18 bis 44 l sich änderte.

Bei der zweiten Reihe der Versuche hatte man in das Bad X Wasser gegossen, dessen Temperatur (durch Zugiessen von wärmerem oder kälterem Wasser) möglichst gleich der des Thermometers T_g gehalten wurde.

Diese Reihe zerfällt in drei Gruppen, deren Grenzen 2,08 bis 2,83, 8,7 bis 19,1 und 23,7 bis 25 Atmosphären betragen.

In diesen beiden Reihen war die Quantität Gas per Minute in verschiedenen Versuchen verschieden, und die Druckdifferenz constant; in der dritten Reihe war umgekehrt die Strömungsgeschwindigkeit nahezu dieselbe in allen vier Versuchen, und der ursprüngliche Druck und die Druckdifferenz veränderlich.

In der Tab. I sind die Resultate dieser Versuche zusammengestellt. Als T_g, T_b und T_a ist die Endtemperatur angegeben; für p_e (in Atmosphären) und $H = \Delta p \,.\, 760$ (in Millimetern, also Δp in Atmosphären) — die Mittelwerthe für die Zeit, während welcher T_g constant war

Tabelle I.

Reihe I.

Nr.	n	T_g	T_b	T_a	$H = \Delta p \,.\, 760$	p_e	ΔT
4	13	18,680	19,840	19,080	798	2,07	1,160
5	13	19,170	20,390	19,450	798	2,08	1,220
2	14	19,840	20,990	20,260	800	2,18	1,150
1	14	19,650	20,820	20,050	799	2,21	1,170
3	14	18,900	20,140	19,250	801	2,39	1,240
6	19	19,200	20,460	19,490	798	3,07	1,260
7	27	19,295	20,545	19,780	803	5,15	1,250
8	27	19,760	21,000	19,280	801	5,30	1,270
13	30	20,180	21,430	20,730	799	6,08	1,250
14	31	20,220	21,470	20,700	798	7,18	1,250
9	32	18,840	20,110	19,310	800	7,53	1,270
11	34	19,700	20,935	20,325	801	8,30	1,235
12	34	19,700	20,970	20,300	800	8,42	1,270
10	37	19,275	20,560	19,720	802	9,06	1,285
28	18	19,080	20,300	19,470	799	5,48	1,220
26	19	19,480	20,630	20,280	800	5,97	1,150
29	21	19,770	21,020	20,190	798	7,00	1,250
22	25	19,640	20,890	20,060	800	8,73	1,250
15	25	17,780	19,025	18,380	797	9,48	1,245
24	28	19,610	20,855	20,280	798	10,25	1,245
21	30	18,940	20,240	19,490	799	11,5	1,300
16	33	18,390	19,700	19,000	797	13,4	1,310
18	36	20,410	21,710	20,960	800	14,1	1,300
27	34	19,010	20,370	19,340	801	14,3	1,360
19	39	20,600	21,930	21,280	801	15,9	1,330
30	39	19,840	21,230	21,260	800	16,4	1,390
17	41	19,280	20,640	19,930	798	17,1	1,360
20	43	18,100	19,495	18,750	801	17,8	1,395
25	42	19,720	21,110	22,420	801	17,9	1,390
23	44	18,105	19,550	18,555	801	18,1	1,445

Fortsetzung von Tabelle I.

Reihe II.

No.	p.	T_1	T_2	T_3			
33	25	19,325	20,615	$= T_1$	761	9.7	1.250
34	26	19,375	20,685		760	11.0	1.261
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		[illegible]	[illegible]	[illegible]
31	30	19,600	20,915		763	12.8	1.311
32	30	19,450	20,700		757	12.8	1.300
38	35	19,220	21,575		759	16.5	1.355
39	35	19,215	20,570		761	16.5	1.355
40	35	19,420	20,745		760	16.7	1.385
41	37	19,420	21,00		760	17.1	1.361
42	38	19,600	21,18		761	18.0	1.371
43	38	19,620	21,050		761	18.1	1.391
36	39	19,600	21,125		761	18.7	1.421
44	35	19,540	20,870		760	2.16	1.331
45	35	19,500	20,900		759	2.70	1.341
46	35	19,28	20,570		760	2.78	1.321
47	35	19,295	20,535		761	2.82	1.251
48	35	19,300	20,620		760	2.85	1.291
54	45	19,430	20,900		742	22.7	1.471
53	45	19,300	20,900		760	25.0	1.491

Reihe III.

49	30	19,290	20,520		1000	2.45	1.541
50	30	19,485	19,865		985	5.0	1.651
51	30	20,500	20,745		1000	11.4	1.285
52	30	20,400	20,820		466	11.2	1.231

§ 5. An den Grössen ΔT ist eine Reihe von Correctionen anzubringen, da die Versuchsbedingungen den theoretischen nicht ganz entsprechen. Diese letzteren fordern, dass von dem Momente an, in welchem das Gas in den Pfropfen gelangt, kein Wärmeaustausch zwischen dem Gas und der Umgebung stattfinde, und ferner dass das Thermometer, welches die Temperatur des Gases angeben soll, nicht unter dem Einflusse fremder Wärmequellen sich befinde.

Besondere Controlversuche zeigten, dass diese Forderungen nicht exact erfüllt waren; dieselben gaben aber gleichzeitig die Mittel an die Hand, geeignete Correctionen anzubringen.

Diese Controlversuche wurden so ausgeführt wie die eigentlichen Messungsreihen, nur wurde der Pfropfen herausgenommen. Es musste also, falls die Indication des Thermometers T_1 von

vollkommene wäre, die von ihm angegebene Temperatur stets dieselbe sein, wie die des Thermometers T_b, unabhängig 1) von der Temperatur der Fassung (T_a), 2) von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases. Aus den 13 Versuchen, die unter diesen Bedingungen ausgeführt worden sind, lässt sich schliessen, dass der Einfluss beider Umstände auf das Thermometer T_g nicht verschwindet, und zwar ist:

1) die Differenz zwischen der scheinbaren (T_g) und wirklichen Temperatur (T_b) des Gases, solange sie auf kleine Werthe beschränkt bleibt, proportional der Differenz der Temperaturen $T_b - T_a$, also auch proportional der Differenz $T_a - T_g$ bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit.

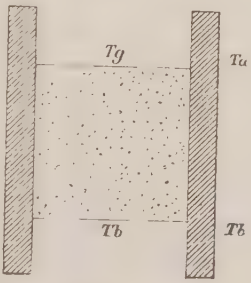
2) Diese Differenz wird mit dem Wachsen der Strömungsgeschwindigkeit kleiner, jedoch um so weniger, je grösser die Strömungsgeschwindigkeit ist. Folgende empirische Formel gibt die Versuche mit genügender Genauigkeit wieder:

$$T_g - T_b = 5 \frac{T_a - T_g}{n + 5},$$

wo n in Litern per Minute ausgedrückt ist. Daraus ergibt sich noch ein wichtiges Resultat, und zwar, dass das Gas genau die Temperatur des Bades annimmt. Dies folgt sowohl aus den Versuchen, in welchen die Differenz der beiden Bäder verschwindend klein war, als auch indirect aus denjenigen, in welchen sie ziemlich bedeutende Werthe erreichte, da bei gleichen, aber entgegengesetzten Differenzen zwischen T_a und T_b gleichfalls gleiche und entgegengesetzte Unterschiede zwischen T_b und T_g oder T_a und T_g beobachtet wurden. Ausser der Correction $5(T_a - T_g)/(n+5)$ müssen die Werthe von $\Delta T/\Delta p$ auf eine gemeinsame mittlere Temperatur, für welche 20° C. gewählt wurde, zurückgeführt werden. Dies wird nach Thomson ausgeführt, welcher zwischen 0° und 100° gearbeitet hat. Wenn man bedenkt, dass die Correction höchstens 0,013° C. beträgt, gewöhnlich aber viel weniger, wird man wohl gegen dies Verfahren keine Bedenken haben. Endlich werden diese Wärmetönungen auf eine constante Druckdifferenz von einer Atmosphäre zurückgeführt, d. h. durch $760/\Delta p$ multiplicirt. — Die auf diese Weise erhaltenen

Grössen von $\Delta T/\Delta p$ finden sich in der Tab. II; graphisch sind sie in der Fig. 3 aufgetragen.

Die zweite oben erwähnte Bedingung (die Adiabacität des Processes) kann direct nicht geprüft werden; dass sie jedoch nahezu erfüllt ist, kann man sich aus der Zusammenstellung von Versuchen überzeugen, welche bei demselben Drucke, derselben Druckdifferenz und verschiedenen $T_g - T_a$ ausgeführt wurden. Von dieser Differenz muss der begangene Fehler abhängig sein. In der That bei $T_a - T_g = 0$ ist das Gefälle der Temperatur auf dem Elemente der Länge der Fassung ebenso gross, wie das Temperaturgefälle auf einem Elemente der Länge des Pfropfens. Infolge dessen begegnet das Gas auf seinem Wege durch den Pfropfen nur Körper von derselben Temperatur, und demnach nimmt es weder Wärme an, noch gibt es welche ab. Unterscheidet sich hingegen T_a von T_g um eine merkliche Grösse, so kommt ein Wärmeaustausch ins Spiel, und er wird desto grösser sein, je mehr die Differenz $T_a - T_g$ beträgt. Wenn man nun Versuche zusammenstellt, in welchen $T_a - T_g$ ungewöhnlich grosse Werthe (Nr. 11, 26, 25) oder ungewöhnlich kleine (Nr. 5, 6, 28, 30) erreicht hatte, so lässt sich keine Abhängigkeit zwischen der Grösse der Abkühlung (im Vergleiche mit der mittleren Abkühlung, welche dem gegebenen Drucke entspricht) und dem Werthe der entsprechenden Differenz $T_a - T_g$ bemerken. — Dieses ist auch a priori wahrscheinlich. In der That hat das Gas eine wenig von der Fassung verschiedene Temperatur und ist von ihr durch einen dicken Kautschukring getrennt; die Strömungsgeschwindigkeit ist bedeutend, und die Richtung des Stromes der Wand parallel



In der zweiten Reihe wurde direct mittelst Wasser die Temperatur der Fassung gleich der Temperatur des Thermometers T_g erhalten. Infolge dessen verschwinden die Correctionen von selbst. Dies wurde durch Zugiessen kleiner Mengen Wasser erzielt, das nur sehr wenig kälter oder

wärmer als T_a war. Auf beständiges Mischen des kleinen Bades war besonderes Gewicht gelegt. Auch aus der Zusammenstellung der Resultate der zweiten Reihe mit denjenigen der ersten ersieht man sofort, dass der Process praktisch adiabatisch vor sich ging; der begangene Fehler war nämlich in der zweiten Reihe wegen der Gleichheit von T_a und T_g jedenfalls fast gänzlich vermieden, und doch stimmen die Resultate der beiden Reihen nicht schlechter überein, als Beobachtungen einer und derselben Reihe.

In der dritten Reihe war Δp veränderlich. Der Zweck dieser Versuche war, kleine Differenzen ΔT zu erhalten. Wenn eine Fehlerquelle übersehen geblieben wäre, so würde sie das Resultat in dieser Reihe weit mehr beeinflussen. Das Resultat ist ein befriedigendes.

Schliesslich ist noch eine mögliche Fehlerquelle zu erwähnen.

In der ersten Periode des Versuches, in welcher der Druck von einer Atmosphäre bis auf p_0 wächst, wird Wärme erzeugt, und zwar bei grossen p_0 beträchtliche Wärmequantitäten. Da der Pfropfen aus schlechten Wärmeleitern besteht und dazu möglichst gut von der Fassung isolirt ist, so könnte es leicht geschehen, dass eine anfängliche Erwärmung des Pfropfens und der Thermometer nicht ohne Einfluss auf das Resultat bleibt. Um sich zu überzeugen, ob dies der Fall war, wurden einige Versuche in der zweiten Reihe so ausgeführt, dass die Compression eine Stunde vor dem Versuche erfolgte, und auf diese Weise die Erwärmung beim Anfang des Versuchs gänzlich ausgeglichen war. Es ergab sich, dass dieser Umstand keinen Einfluss hat. Als Beispiel geben wir hier den vollen Gang der drei Thermometer während einiger Experimente in graphischer Form wieder. Die Linien mit dem Index (28) (Fig. 4) können als Typus der ersten Reihe betrachtet werden, die mit (34) als Typus der zweiten Reihe ohne Vorcompression, die mit (41) mit Vorcompression.

Endlich muss hervorgehoben werden, dass in manchen Versuchen die Gleichgewichtslage des Thermometers T_g im Steigen, in anderen im Sinken erreicht wurde. Mehrfache

Analysen des Gases, welches zu den Versuchen verwendet wurde, zeigten, dass es durch KOH unabsorbirbare Theile in so kleinem Maasse enthält, wie es kaum erwartet werden konnte. Als obere Grenze kann man wohl 0,07 Proc. angeben. Der Wassergehalt hat sich im Mittel auf 0,2 Proc. herausgestellt.

Die auf die oben erläuterte Weise corrigirten Werthe von $\Delta T/\Delta p$ sind in Tab. II mit den zugehörigen mittleren Drucken $p = (2p_0 + \Delta p)/2$ zusammengestellt und in Fig. 3 als Ordinaten aufgetragen, während die Abscissen den mittleren Drucken proportional sind.

Tabelle II.

Nr.	p	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$	Nr.	p	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$	Nr.	p	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$
4	1,52	1,20	14	6,65	1,26	19	15,4	1,35
5	1,53	1,23	9	7,00	1,26	30	15,9	1,37
44	1,55	1,23	11	7,77	1,25	38	16,0	1,355
2	1,65	1,24	12	7,89	1,28	39	16,0	1,355
1	1,68	1,21	22	8,20	1,26	40	16,2	1,365
3	1,86	1,25	33	8,2	1,280	41	16,5	1,380
45	2,20	1,24	34	8,5	1,260	17	16,6	1,36
46	2,25	1,23	10	8,53	1,27	20	17,3	1,39
47	2,30	1,25	15	8,95	1,27	25	17,4	1,39
48	2,30	1,24	37	9,3	1,280	42	17,5	1,37
6	2,54	1,26	24	9,72	1,28	23	17,6	1,41
7	4,62	1,26	21	11,0	1,31	43	18,5	1,390
8	4,77	1,25	31	12,1	1,315	36	18,6	1,42
28	4,95	1,24	32	12,1	1,310	54	23,2	1,47
26	5,44	1,25	16	12,9	1,32	53	24,5	1,49
13	5,55	1,27	18	13,6	1,31			
29	6,47	1,27	27	13,8	1,33			

Aus den mitgetheilten Zahlen ist der nächste Schluss dieser, dass die Abkühlung, die die Kohlensäure erleidet, in dem Thomson'schen Ausdehnungsprocess bei einer gegebenen Druckdifferenz von dem absoluten Werthe des mittleren Druckes nicht unabhängig ist, sondern mit wachsendem Drucke zunimmt. Dieser Zuwachs kann in erster Annäherung dem Drucke proportional gesetzt werden, sodass die Gleichung entsteht:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = 1{,}18 + 0{,}0126\, p,$$

wo ΔT in Graden Celsius, $(p = 2p_0 + \Delta p)/2$ in Atmosphären ausgedrückt sind.

Der Versuch, die gewonnenen experimentellen Resultate zu Schlüssen über innere Kräfte auszubeuten, soll an einem anderen Orte angestellt werden.

Phys. Inst. der Univ. Strassburg.

VITA.

Ich, Eduard Natanson, Sohn des Arztes Dr. Ludwig Natanson in Warschau, wurde daselbst am 6. Juli 1861 geboren. Meine Schulbildung verdanke ich dem Warschauer III. Gymnasium, dem ich neun Jahre bis nach dem im Jahre 1880 bestandenen Maturitätsexamen angehörte. Zunächst bezog ich das technologische Institut in St. Petersburg. Im Frühling 1885 absolvirte ich dort das Staatsexamen und erlangte den Grad „Ingenieur-Technolog". Im Wintersemester 1885/86 ging ich nach Strassburg, um mich in Physik weiter auszubilden. In Gemeinschaft mit meinem Bruder Ladislaus habe ich folgende Abhandlungen publicirt:

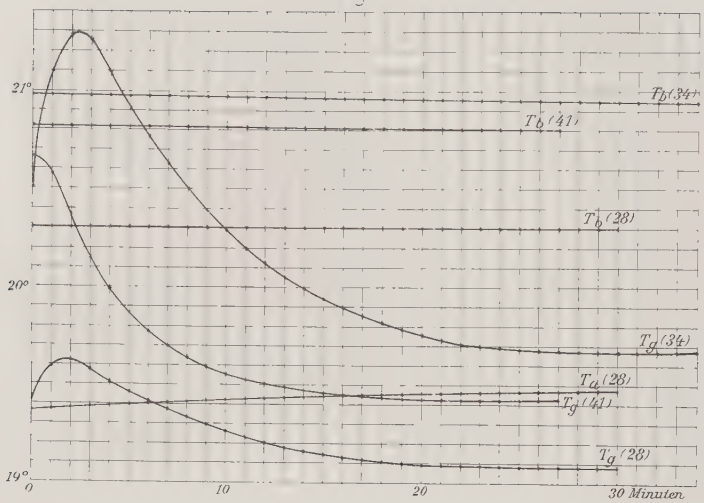
„Ueber die Bewegung der Atome in den Molecülen der Gase" (Jahresberichte der Krakauer Acad. der Wissenschaften 1882, in polnischer Sprache).

„Ueber die chemische Werthigkeit und ihre Veränderlichkeit" (Annalen für exacte Wissenschaften 1881, in polnischer Sprache).

„Ueber die Dissociation der Untersalpetersäure (Wied. Ann. 1885 und 1886).

Vorlesungen habe ich gehört bei den Herren: Krosnowski, Wyszniegradski, Lenz, Beilstein, Kundt. Ihnen allen spreche ich meinen besten Dank aus, namentlich jedoch Hrn. Prof. Kundt für die gütige Unterstützung bei der vorliegenden Untersuchung.

Fig. 4.



Grad Abk.
1,50
1,40
1,30
1,20
1,10
1,00
0,90
0,80
0

Fig.

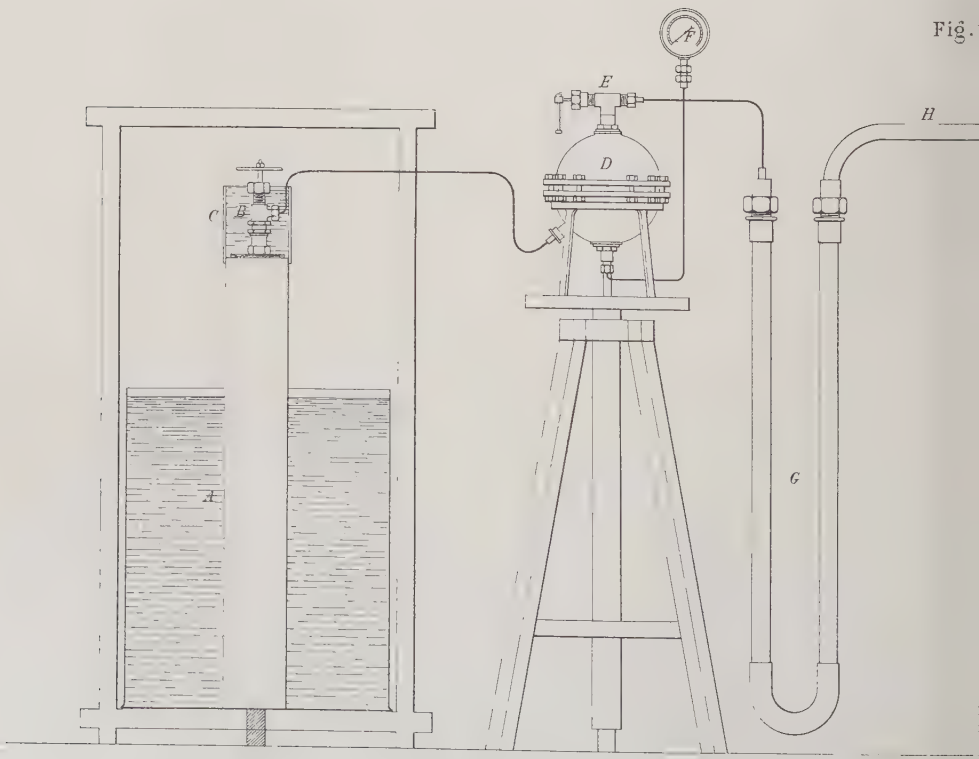


Fig. 3.

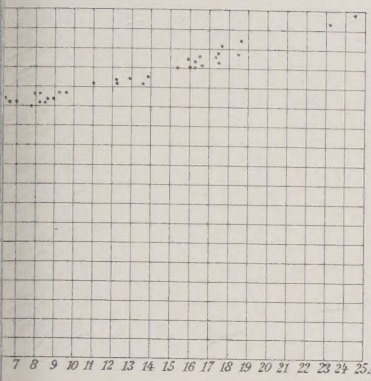
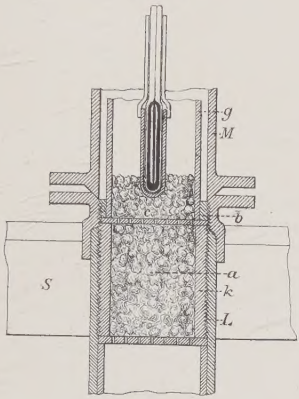
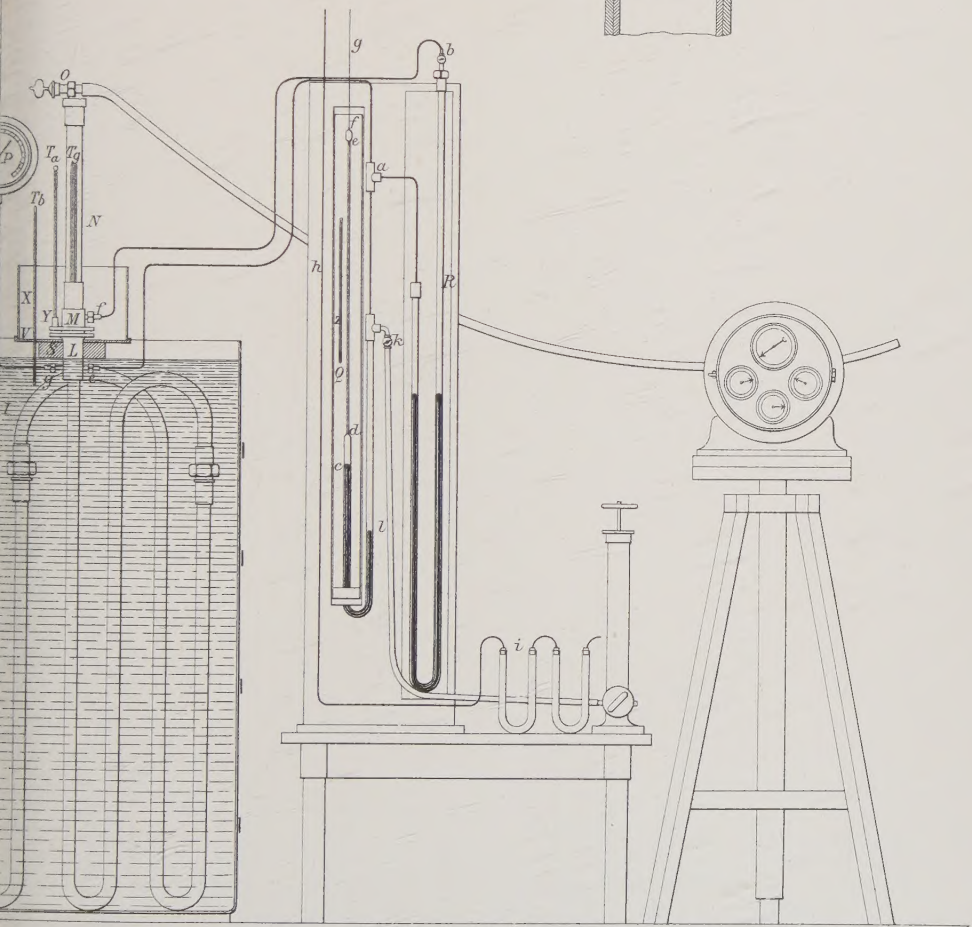

7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 Atm.

Fig. 2.


g
M
b
a
k
L
S


O
P
T_a
T_g
T_b
N
X
Y
M
f
V
S
L
g
e
I
g
b
f
e
a
h
R
z
k
Q
d
c
l
i